

Inventor: Koichi KAWAMURA, et al.
Title: PATTERN FORMING METHOD AND
SUBSTANCE ADHERENCE PATTERN
MATERIAL
Filed: December 16, 2003
Serial No.: 10/735,769
Sughrue Ref. No.: Q79007
Sughrue Telephone No.: 202-293-7060

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2002年12月17日
Date of Application:

出願番号 特願2002-364984
Application Number:

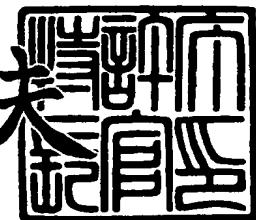
[ST. 10/C] : [JP2002-364984]

出願人 富士写真フィルム株式会社
Applicant(s):

2003年9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3077514

【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-04441
【提出日】 平成14年12月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/40
G03C 1/76
G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成することにより、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを形成する工程と、該親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に色材を付着させる工程と、を有する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像形成方法に関し、特に画質と解像度に優れた画像を容易に形成することができるパターン形成材料を用いた、ディスプレイ材料および平版印刷版などに適用し得る画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、親／疎水性パターン形成方法を用いた画像形成方法は広く用いられている。たとえば、受像材料表面に親／疎水性パターンを形成させ、可視化材料と、親水性表面あるいは疎水性表面との吸着性の違いを利用した画像形成方法が実施されている。また種々の親／疎水性パターン形成方法がディスプレイ材料、平版印刷版材料、半導体集積回路材料を作成するために用いられている。

【0003】

近年、特に形成される画像の解像度を向上させるといった観点から、微細な親／疎水性パターン形成方法が着目されている。このような親／疎水性パターンの形成方法としては、例えば、表面に凸状パターンを有する版を使用し、凸状表面に吸着させた疎水性分子を受像材料に転写し、その後、転写されていない部分に親水性分子を吸着させることで、受像表面に親／疎水性パターンを形成する方法が開示され、各種機能デバイス、DNAチップなどの製造に有用であることが示されている（例えば、特許文献1参照。）。この親／疎水性パターン形成方法に

よれば、緻密なパターンを形成することができるが、特殊な材料を用いる必要があり、且つ、大面積の画像形成などへの応用が困難であった。

【0004】

大面積の画像形成への応用に関しては、疎水的な基板の全面に親水性のグラフトポリマーを形成させたのち、レーザー露光により画像様に基板表面から親水性グラフトポリマーを剥離することで親水性グラフトポリマーと疎水的な基板表面からなる親／疎水性パターンを形成させ、そのパターンに応じてインキと水を付着させる平版印刷版材料が知られている（例えば、特許文献2参照。）。この方法によれば、大面積での親／疎水性パターン形成を形成し得るもの、親水性グラフトポリマーの剥離に高エネルギーを要するため画像形成に高価な高出力レーザーが必要であり、さらに、形成された画像の画質と解像度も満足のいくものではなかった。

【0005】

【特許文献1】

特開 2002-283530 公報

【特許文献2】

特開平11-119413号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、画像形成材料の面積に係わらず、エネルギー付与により均質な画質と鮮鋭度の高い画像が容易に得られ、且つ、高濃度の画像によるディスプレイ材料への応用、あるいは親水性グラフトポリマーの高親水性を活かした平版印刷版への応用など、応用範囲の広い画像形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討の結果、基板表面に画像様に親水性もしくは疎水性の重合開始剤を固定させ、それを起点として開始剤とは逆の親／疎水性を有するモノマーを原子移動ラジカル重合法を用いたグラフト重合を行うことにより、親／疎

水性パターンが形成できること、及び、ここで作成した親／疎水性パターンを用いて画像形成を行うと、均質な画質と鮮鋭度の高い画像が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の画像形成方法は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成することにより、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを作成する工程と、該親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に色材を付着させる工程と、を有することを特徴とする。

【0008】

本発明においては基板に固定された重合開始剤（以下、適宜、単に開始剤と称する）とグラフトさせるモノマーとの親／疎水性は逆の関係にあること、すなわち、親水性の開始剤を使用した場合には疎水性のモノマーを使用し、疎水性の開始剤を使用した場合には親水性モノマーを使用することが、親／疎水性パターンを作成する上で必要である。これらのなかでも、通常は、疎水性の開始剤と親水性モノマーとを組み合わせ、親水性のグラフトポリマー領域を形成することが、画像形成性の観点から好ましい。

本発明の作用は現時点では明確ではないが、本発明においては、色材の吸着能を有するグラフトポリマーの形成に、原子移動ラジカル重合法を用いることから、得られたグラフトポリマーは非常に分子量分布の狭い、分散度の低いポリマーとなり、固定された開始剤上にその画像様のパターンに従って分子量分布の狭い分子量のそろったグラフトポリマーが生成し、均一なポリマー膜厚のパターンができたため、このようにして作成した親／疎水性パターンを用いて画像形成を行うと、均質な画質と鮮鋭度の高い画像が得られるものと推定される。ここで、好ましい態様である疎水性の開始剤と親水性モノマーとを組み合わせて、親水性のグラフトポリマー領域を形成し、該親水性のグラフトポリマーに色材を吸着させる場合、親水性のグラフトポリマーは疎水性のグラフトポリマーに比較して色材との相互作用形成に有利な極性官能基を有するため、画像形成性の点でより有利である。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の画像形成材料について詳細に説明する。

本発明の画像形成方法は、（a）基板表面に重合開始剤を画像様に固定する工程、（b）該重合開始剤から原子移動ラジカル重合をもちいてグラフトポリマーを形成することにより重合開始剤の固定領域にグラフトポリマーを生成させて、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを作成する工程、及び、（c）該親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に色材を付着させる工程、の少なくとも3つの工程を要する。

以下、これらの工程について、順次説明する。

【0010】

〔（a）基板表面に重合開始剤を画像様に固定する工程〕

基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程には特に制限はなく、文献公知のいずれの方法を用いてもよい。なお、本発明において、「重合開始能を有する領域」とは、「重合開始能を有する開始剤が、画像様に固定化されて存在する領域」であることを意味し、「基板上に画像様に開始剤を固定化して重合開始能を有する領域を形成する」態様に加え、後述するように、「基板上に全面に亘り固定化された開始剤の重合開始能を失活させることにより、結果として重合開始能を有する開始剤が画像様に存在して重合開始能を有する領域を形成する」態様を包含するものである。

【0011】

具体的には、例えば、基板上に微細加工用のフォトレジスト材料を用い、画像様に露光し、現像してレジストを除去した後、基板結合性の末端基を有する開始剤で処理することにより、現出した基板表面に画像様に開始剤を固定化する方法、特開2002-283530公報に記載のように、表面に凸状パターンを有する版を使用し、これに基板結合性末端基を有する開始剤を付着させ、基板表面に転写して、凸状パターンに対応する領域のみに開始剤を固定化する方法などが挙げられる。また、基板表面の全面にわたって親水性もしくは疎水性の開始剤を固定させ、それに画像様露光を行なって露光領域の開始剤の重合開始能を失活させることにより、結果的に未露光領域のみに活性を有する開始剤を固定化する方法

を適用することができる。とくに、操作の簡便性、また大面積適用性の観点からは、最後に挙げた開始剤を失活させる方法が好ましい。

【0012】

すなわち、本発明の（a）基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程、の好ましい態様は、（a-1）基板表面に全面にわたって開始剤を固定化するプロセス、及び、（a-2）固定化した開始剤に画像様にエネルギーを付与して、エネルギー付与領域における開始剤を失活させ、エネルギー付与領域／未付与領域で、失活された開始剤と失活されていない開始剤のパターンを作成するプロセスを含む態様である。

このような基材表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する方法として、例えば、特開平11-263819号公報において、重合開始剤であるスルホニルクロリドを固体表面に固定化したのち、光でこれを失活させる方法が提案されているが、ここに記載の開始剤であるスルホニルクロリドは空気中の水分で分解し、徐々に失活するため、実用上使用に耐えるものではなかった。本発明者らは、画像形成方法への適用に好適な開始剤を種々検討した結果、経時安定性の高い α -ハロゲン化エステルが、光により分解して開始能を失う（失活する）物性を有しており、これを開始剤として用いることで、実用的な画像形成方法に適するパターン形成が可能となることを見出し、本発明に至ったものである。

【0013】

以下、この工程を実施するための具体的な方法を例を挙げて説明するが、本発明の内容は以下に記載のプロセスに限定されることはない。

（基板）

本発明に適用し得る基板としては、ガラス板、シリコン板、アルミ板、ステンレス板などの無機物質からなる基板、および高分子などの有機物質からなる基板のいずれも用いることが出来る。

無機物質からなる基板としては、上記例示したものの他に、金、銀、亜鉛、銅等などの金属板、およびITO、酸化錫、アルミナ、酸化チタン、などの金属酸化物を表面に設けた基板なども使用することが出来る。

また、高分子基板としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、二

酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂などから選択された樹脂材料製の基板を使用することができる。またこれらの高分子基板を用いる場合、基板と反応性の官能基を有する開始剤との結合性を向上するために、コロナ処理、プラズマ処理などで基板表面に水酸基、カルボキシル基などの官能基を導入してもよい。

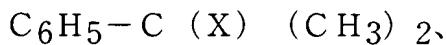
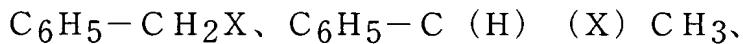
【0014】

(重合開始剤)

開始剤としては、露光により重合を開始する部分（以下、開始部位と称する）と基板と結合しうる部分（結合部位）とを同一分子内に持った化合物なら公知のいずれのものも使用することができる。例えば、以下のものを例として挙げることが出来る。

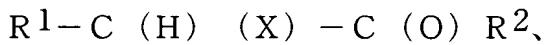
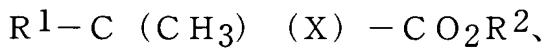
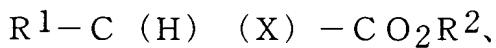
開始部位としては、一般に、有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）又は、ハロゲン化スルホニル化合物等を部分構造として導入する。また、同様の開始剤としての機能を有するものであれば、ハロゲンの代わりになる基、例えば、ジアゾニウム基、アジド基、アゾ基、スルホニウム基、オキソニウム基などを有する化合物を用いても構わない。

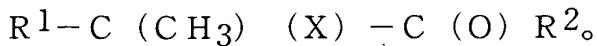
開始部位として導入されうる化合物としては、具体的には以下に例示するような化合物が挙げられる。



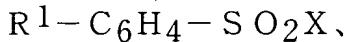
（ただし、前記式中、 C_6H_5 はフェニル基を、 X は塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す）。

【0015】





(前記式中、R¹及びR²は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または、炭素数7～20のアラルキル基を表し、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す)。



(前記式中、R¹、R²及びXは前記したものと同義である)。

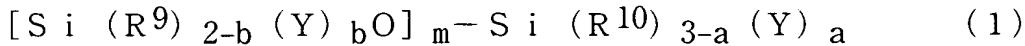
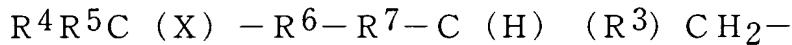
上記の開始剤の開始部位として特に好ましいものは、経時安定性の観点から、 α -ハロゲン化エステル化合物である。

【0016】

また、開始剤中に存在する結合部位、即ち、基板結合基（基板と結合しうる官能基）としては、チオール基、ジスルフィド基、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらのうち特に好ましい基板結合基としてはチオール基、架橋性シリル基が挙げられる。

【0017】

開始部位と結合部位をもった開始剤、即ち、開始能を有する部分構造に基板結合性基を導入した開始剤の具体的な例としては、例えば一般式（1）に示す構造を有するものが例示される。



[式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、は前記したR¹及びR²と同義であり、Xは前記したXと同義であり、R⁹、R¹⁰は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')₃SiO-（ここで、R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なるあっていてもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R⁹またはR¹⁰が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なるあっていてもよい。

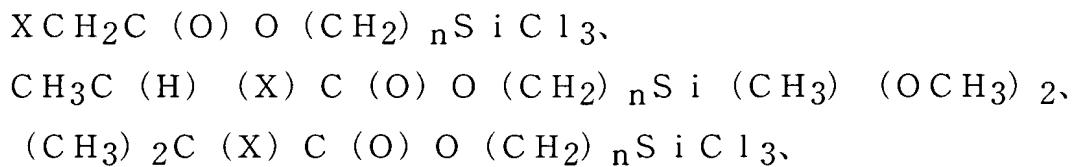
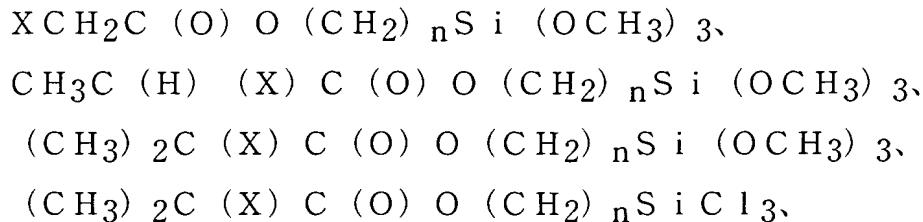
Yは水酸基、ハロゲン基、または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なるあっていてもよい。

aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～

19の整数である。ただし、 $a + m b \geq 1$ であることを満足するものとする。】

【0018】

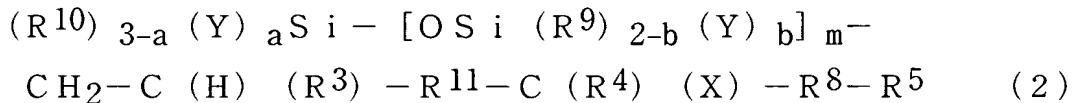
一般式(1)で表される化合物を、以下に例示する。



(前記式中、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表し、nは0～20の整数を表す)。

【0019】

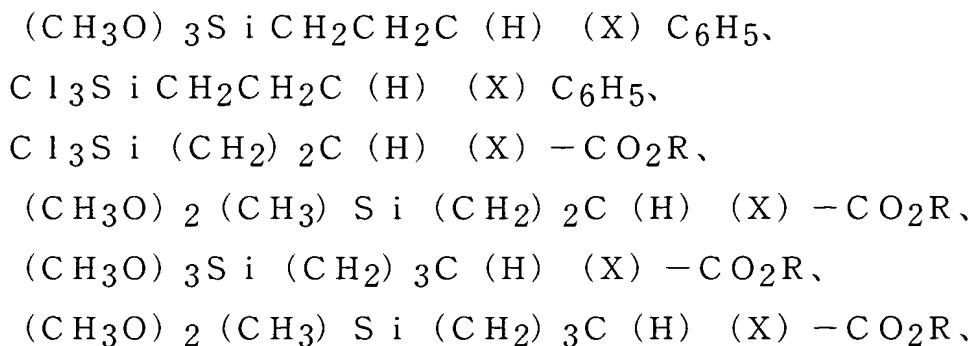
開始部分と結合部位をもった開始剤の他の具体的な例としては、さらに、一般式(2)で示される構造を有するものが挙げられる。



(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、a、b、m、X、Yは前記したものと同義である。)

【0020】

一般式(2)で表される化合物を、以下に例示する。



(前記各式中、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表し、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、又は、アラルキル基を表す)。

【0021】

次に、この工程の好ましい態様である〔(a-1) 基板表面に開始剤を固定化するプロセス、及び、(a-2) 固定化した開始剤に画像様にエネルギーを付与して、エネルギー付与領域における開始剤を失活させ、エネルギー付与領域／未付与領域で、失活された開始剤と失活されていない開始剤のパターンを作成するプロセスを含む工程〕について説明する。

ここで、(a-1) 基板表面に開始剤を固定化するプロセスにおける開始剤及びそれを基板結合基により基板表面に固定化するプロセスは、前記したのと同様である。次に、この固定化した開始剤をパターン露光する方法について述べる。

【0022】

本発明の方法において画像形成を行う場合のエネルギー付与方法には特に制限はなく、開始部分を分解させ、重合開始能を失活させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、露光、加熱のいずれの方法も使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する方法が好ましい。

画像様のエネルギー付与に活性光線の照射を適用する場合、デジタルデータに基づく走査露光、リスフィルムを用いたパターン露光のいずれも使用することができる。

画像形成に用いるエネルギー付与方法としては、画像様に加熱する方法、及び、露光等の輻射線照射により書き込みを行う方法が挙げられる。具体的な手段としては、例えば、赤外線レーザ、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、 γ 線などの電子線照射、サーマルヘッドによる加熱などが適用可能である。輻射線照射に用いられる光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レザービーム）も使用される。

【0023】

〔(b) 重合開始能を有する領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成することにより、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを形成する工程〕

原子移動ラジカル重合法を用いたグラフトポリマーのパターン形成方法はすでに公知であり、これらの方針が本発明にも適用できる。

【0024】

例えば、特開平11-263819号公報には、単分子累積で開始剤を基板固定化した後に、光照射により、所定のパターンで区分された領域での重合開始基の不活性化を行い、ついで、原子移動ラジカル重合法をもちいて活性を維持している重合開始基が存在する領域のみにグラフト重合するグラフト表面固体の製造方法が示されている。また「Macromolecules」2000年、33巻、597ページにはマイクロコンタクトプリンティングを用いて開始剤を画像様に付着させ、原子移動ラジカル重合を起こさせる方法が記載されている。これらは、いずれもグラフトパターンの形成を目的としたものであり、生じたパターンを利用して画像材料として利用することは示唆されてはいないが、このパターン形成方法を本発明の如き画像形成方法に好適に適用しうることを本発明者が見出したものである。

なお、本発明の画像形成方法はグラフトポリマー鎖の高い物質吸着能と、原子移動ラジカル重合法を用いて得られたグラフトポリマーの均一分子量に着目して提案されたものであり、得られたパターンに色材を吸着させ、画像形成することにより、優れた画像形成性を発揮することを見出したに基づくものである。

先に述べたように、パターン状に形成された重合開始能を有する（維持している）開始剤に、開始剤とは逆の親／疎水性を有するモノマーをグラフト重合することが好ましい。

【0025】

（グラフト重合に用いられるモノマー）

本発明でグラフト重合に使用されるモノマーとしては、公知のモノマーをいずれも使用することができる。疎水的な開始剤、具体的には、 α -ハロゲン化エステルなどの如き開始剤を使用した場合には親水性のモノマーを使用することが必要であり、親水性モノマーとしては、以下のモノマーが挙げられ、これらを重合させて、親水性グラフトポリマーが形成される。

親水性モノマーとしては、（メタ）アクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩お

およびアミン塩。イタコン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩。2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミドなどのアミド系モノマー。アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩。3-ビニルプロピオン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩。ビニルスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩。ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのエチレングリコール系モノマー。2-スルホエチル(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、およびそれらの塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではないことは明らかである。

【0026】

また、開始剤として親水性のものを用いた場合には、疎水性のモノマーを用いることが好ましく、疎水性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステル、スチレンなどが挙げられる。

【0027】

(グラフト重合する方法)

本発明においては、グラフトポリマーの形成に原子移動ラジカル重合法を適用することを特徴としている。

以下に、原子移動ラジカル重合について概説する。

通常のラジカル重合は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため、重合体の分子量などの制御は難しいとされるが、「リビングラジカル重合法」を用いれば、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が1.1~1.5程度)重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量が自由にコントロールできることが知られている。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、さらに遷移金属錯体を触媒として、ビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル

重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましいものである。

【0028】

この原子移動ラジカル重合法としては、具体的には、例えばM a t y j a s z e w s k i ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. A m. C h e m. S o c.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (S c i e n c e) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはS a w a m o t o ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などに記載のものが挙げられる。

また、上記のような有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用いる通常の原子移動ラジカル重合以外に、過酸化物のような一般的なフリーラジカル重合の開始剤と銅 (I I) のような通常の原子移動ラジカル重合触媒の高酸化状態の錯体を組み合わせた「リバース原子移動ラジカル重合」も本発明で言う原子移動ラジカル重合に含まれる。

【0029】

(原子移動ラジカル重合触媒)

このような原子移動ラジカル重合には、触媒を用いることが必要であり、ここで用いられる触媒としては、遷移金属錯体が挙げられる。触媒に用い得る遷移金属錯体には、特に限定はなく、国際公開97/18247号に記載されているものが利用可能である。中でも好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。

【0030】

なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアノ化第一銅、酸化第一銅、過塩素

酸第一銅等である。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) 、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) 、及び、2価のニッケルのビストリプチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好適である。

【0031】

触媒として銅化合物を用いる場合、その配位子として、PCT/US96/17780に記載されている配位子の利用が可能である。特に限定はされないが、アミン系配位子が良く、好ましくは、2、2' -ビピリジル及びその誘導体、1、10 -フェナントロリン及びその誘導体、トリアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族アミン等の配位子である。本発明においては、これらの中では、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族ポリアミンが好ましい。

上記のような配位子を用いる量は、通常の原子移動ラジカル重合の条件では、遷移金属の配位座の数と、配位子の配位する基の数から決定され、ほぼ等しくなるように設定されている。例えば、通常、2、2' -ビピリジル及びその誘導体をCuBrに対して加える量はモル比で2倍であり、ペンタメチルジエチレントリアミンの場合はモル比で1倍である。

【0032】

本発明において配位子を添加して重合を開始する、及び/または、配位子を添加して触媒活性を制御する場合は、特に限定はされないが、金属原子が配位子に対して過剰になる方が好ましい。配位座と配位する基の比は好ましくは1.2倍以上であり、更に好ましくは1.4倍以上であり、特に好ましくは1.6倍以上であり、特別に好ましくは2倍以上である。

【0033】

(反応溶媒)

本発明においてグラフト重合反応は無溶媒、即ち溶媒を用いることなくモノマー単独で行なってもよく、また、各種の溶媒中で行なってもよい。重合反応に用い得る溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒、および水、等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0034】

溶媒を用いるグラフト重合反応は、一般的には、溶媒中にモノマーを添加し、必要に応じて触媒を添加した後、該溶媒中に開始剤を固定化してなる基板を浸漬し、所定時間反応させることにより、行なわれる。

また、無溶媒でのグラフト重合反応は、一般的には、室温下若しくは100℃までの加熱状態で行なわれる。

【0035】

〔(c) 親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に色材を付着させる工程〕

上記で得られた親／疎水性パターンに可視画像形成可能な色材を付着させることで可視画像が形成される。ここで、親／疎水性パターンに吸着させる色材は、可視画像を形成しうる物質であれば、無機化合物でも、有機化合物あってもよい。なお、可視像を形成しうる物質とは、可視波長領域に吸収を有する物質を指し、具体的には、例えば、有色の染料或いは顔料、光非透過性の各種顔料、金属微粒子などが挙げられる。本発明においては、形成されるグラフトポリマーの分子量分布が狭く、均一なグラフトポリマーが形成されるために、特に、色材として染料を用いた場合、グラフトポリマー部分に均一の濃度で吸着され、形成された

画像は、色調、濃度などの均一性に優れるため、この態様において本発明の効果が著しいといえる。

【0036】

(親水性ポリマーの極性基と色材との関係)

具体的には、親水性ポリマーの親水性基がスルホン酸塩やカルボン酸塩などの負の電荷を有する場合、正の電荷を有する分子、例えば、カチオン染料などを吸着させることで可視画像を形成することができる。

このような画像形成に用い得るカチオン性の色材としては、カチオン染料やカチオン性に帶電させた無機顔料、金属微粒子及び表面にカチオン性の表面層を形成してなる被覆顔料、被覆金属微粒子などが挙げられる。

ここで、用い得るカチオン染料としては、公知の染料を色調や画像濃度などの目的に応じて適宜選択して使用することができる。このようなカチオン染料は前記極性変換基である酸性基（スルホン酸基、カルボン酸基など）の機能により電気的に画像記録層表面に引き寄せられ、表面のみならず内部へも浸透して最終的に酸性基と結合して画像が形成されるものと考えられる。この画像はイオン性の相互作用によるため、強固に吸着し、少ない染料で堅牢度の高い高濃度の画像が形成される。

【0037】

カチオン染料としては、発色団の末端にアルキルアミノ、アラルキルアミノ結合を有する染料、スルホン酸アルキルアミド結合などの酸アミド結合を有する染料、カチオンを形成し得る基を有するアゾ染料、メチン染料、チアゾール・アゾ染料などの複素環化合物などが挙げられる。カチオン染料の骨格としては、トリフェニルメタン、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどが挙げられ、このような染料は例えば、「新染料化学」細田 豊著、技報堂、(1957年)の第316頁～322頁に詳述されている。

【0038】

他の画像形成機構として、例えば、親水性ポリマーの親水性基がアンモニウム基などのカチオン性の電荷をもつ場合、負の電荷をもつ分子、例えば、酸性染料

などを吸着して可視画像が形成される。

このような画像形成に用い得るアニオン性の色材としては、酸性染料やアニオン性に帯電させた無機顔料、金属微粒子及び表面にアニオン性の表面層を形成してなる被覆顔料、被覆金属微粒子などが挙げられる。

ここで、用い得る酸性染料としては、公知の染料を色調や画像濃度などの目的に応じて適宜選択して使用することができる。このような酸性染料としては、アゾ系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系、キサンテン系、アジン、キノリンなどの染料が挙げられ、これらのいずれでも任意に用いることができる。具体的には、例えば、C. I. Acid Yellow 1、C. I. Acid Orange 33、C. I. Acid Red 80、C. I. Acid Violet 7、C. I. Acid Blue 93などが挙げられ、このような染料は例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編、丸善、（1970年）の第392頁～471頁に詳述されている。

【0039】

可視画像の形成に用いられる色材は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の色調を得るために、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

色材を親／疎水性領域に吸着させる方法としては、色材分子を溶解又は分散させた液を、先に述べた方法により（a）工程及び（b）工程を経て親／疎水性パターンが形成された基板表面に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に親／疎水性パターンが形成された基板を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の色材を供給し、所望の親／疎水性パターン領域との間に十分な付着がなされるために、溶液又は分散液とパターン形成材料表面との接触時間は、10秒から60分程度であることが好ましく、1分から20分程度であることがさらに好ましい。

色材は、パターン形成領域に吸着し得る最大量結合されることが、画像の鮮鋭度、色調及び耐久性の点で好ましい。また、吸着の効率からは、溶液、分散液の濃度は、少なくとも10～20重量%程度が好ましい。

本発明においては、色材の吸着能を有するグラフトポリマーの分子量が均一な

ため、色材を過剰量供給した場合でも、結果として、グラフトポリマー形成領域の全域にわたり、均一の条件で色材が吸着され、色材の偏在に起因する色調や濃度の不均一性が生じることなく、均一な色調、色濃度の優れた画質の画像が形成される。

【0040】

これら色材の使用量は、画像形成機構やその目的に応じて適宜選択することができるが、イオン性の吸着により導入される場合には、一般的な画像形成材料に用いる発色材料、有色材料の使用量に比較して、少量で、高濃度、高鮮鋭度の画像を形成することができる。

また、疎水性ポリマー含有層が支持体を兼ねる樹脂フィルムを用いて、無機顔料や金属顔料などの光非透過性の材料を吸着させた場合、或いは、光透過性の有色染料を吸着させた場合には、OHPや街頭における電飾のごとき光透過性のパターン形成材料、ディスプレイ材料をも容易に得ることができる。

【0041】

また、他の画像形成機構として、疎水性領域に、例えば、油性インクの如き疎水性の材料を付着させる方法が挙げられる。このような画像形成機構を用いる場合には、親水性グラフトポリマーが形成されていない疎水性領域表面のみに色材が吸着するため、単色の画像形成に適する画像形成方法となる。

【0042】

(平版印刷版への応用)

本発明の画像形成方法を用いて得られた親／疎水性パターンを平版印刷版として用いることもできる。例えば、親水性グラフトポリマーをパターン状に形成させた親／疎水性パターンの場合、版面に湿し水と油性インクとを供給することで、湿し水は形成された親水性パターン領域に吸着して非画像部を形成し、疎水性パターン領域表面は疎水性の油性インク受容領域となり、画像部を形成する。親水性パターン領域はグラフト親水性ポリマーが直接支持体と結合しており、また、グラフトの分子量が均一であり、親水性領域には水分が均一、且つ、安定に吸着するため、非画像部に汚れの生じない、優れた画質の画像を形成することができる。また、画像部は疎水性支持体、或いは、そこに残存する疎水性の開始剤が

存在する領域により構成されるため、親水性領域の耐久性とあいまって印刷版としての耐刷性に優れる。

なお、平版印刷版に用いられる支持体としては、上述の可視画像形成で基板として用いたものと同様のものを用いることができるが、特に平版印刷版に用いる場合には、寸度安定性の観点から、P E Tなどのポリエチルフィルムや、アルミニウム板表面に疎水性ポリマー層（疎水性樹脂層）を形成したものが好適に用いられる。

【0043】

本発明の画像形成方法によれば、任意の基材表面に比較的簡易な処理で、鮮鋭な画像を形成することが可能であり、さらには、形成された画像の耐久性が良好であるため、多用な目的に好適に使用しうるという利点を有することから、目的に応じた種々の画像が容易に形成でき、また、大面積での画像形成も容易なため、ディスプレイなどに好適に適用しうるなど、広い用途が期待される。

【0044】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

〔実施例1〕

（シリコン基板上への開始剤の固定）

シランカップリング剤：（5-トリクロロシリルペンチル）-2-ブロモ-2-メチルプロピオネートは下記文献記載の方法にて合成した（C. J. Hawker et al., *Macromolecules* 1999, 32 1424）。

基板として用いたシリコン板はピランハ液（H₂S O₂ : H₂O₂ = 3 : 1）に終夜浸漬し、イオン交換水で十分洗浄し、水中に保存した。アルゴン気流下、水中から取り出したシリコンウェファーを窒素で表面の水分がなくなるまで乾燥させたのち、アルゴン気流下、シランカップリング剤の1%脱水トルエン溶液に終夜浸漬した。その後、シリコン板を取り出し、トルエン、メタノールで洗浄し、表面に開始剤である末端シランカップリング剤を固定化させたシリコン基板を得た。

【0045】

(親／疎水性パターンの形成)

上記の方法で合成した開始剤（末端シランカップリング剤）を固定化させたシランカップリング修飾シリコン基板を石英板に形成されたマスクパターンに密着させ、UV露光機（ウシオ電機社製、UV照射装置、UVL-4001-N、高圧水銀灯）を用いて20分間照射した。その結果、露光領域の開始剤が失活した。

【0046】

(グラフトポリマーの合成)

イオン交換水は、MILLI-Q Labo (MILLIPORE社製) を用い精製したものを使用した (18 MΩ)。1リットルのセパラブルフラスコにイオン交換水 55.2 g をいれ、次に水酸化ナトリウム 16 g (0.40 mol) を加え溶解させた。つぎにこの溶液に氷浴下、アクリル酸 28.8 g (0.40 mol) を徐々に滴下し、pH 7 に調製した。この溶液に Ar 気流下、塩化銅 (I) 0.891 g (9.0 mmol)、2、2'-ビピリジル 3.12 g (20.0 mmol) を加え、均一となるまで攪拌した。

【0047】

次に上記の方法で露光したシリコンウエハを溶液に浸し、一晩攪拌した。反応停止後、水で洗浄した。このパターンの高さを AFM (ナノピクス 1000、サイコインスツルメンツ (株)) にて確認した。その結果、均一な厚みのパターンが形成されていることが判明した。

図1は、AFMにて測定したシリコン基板の高さ方向の断面の厚みを示すグラフである。このグラフより、約 60 nm の高さの親水性グラフトパターンが形成されていることがわかる。

【0048】

(可視画像形成)

次に、この親水性パターン形成された支持体をメチレンブルー (和光純薬製) 0.1 重量% の水溶液に 10 分浸漬した後、蒸留水で洗浄したところ、未露光部に選択的にメチレンブルーが付着して、青色の鮮明なパターン画像が得られた。

目視により、濃度、色調のいずれも均一なパターン画像であることが確認された。

【0049】

〔実施例2〕

(平版印刷版への応用)

(P E T基板への開始剤の固定)

膜厚188 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート(P E T)フィルム(A4100、東洋紡(株)製)を用い、グロー処理として平版マグネットロンスパッタリング装置(CFS-10-EP70、芝浦エレテック製)を使用し、下記条件で酸素グロー処理を行った。

初期真空： 9×10^{-6} t o o r

酸素圧力： 6.8×10^{-3} t o o r

R Fグロー：1.5kW

処理時間：60sec

【0050】

このグロー処理したP E T基板を実施例1と同様に、シランカップリング剤(5-トリクロロシリルペンチル)-2-ブロモ-2-メチルプロピオネートの1%脱水トルエン溶液に終夜浸漬した。その後P E T基板を取り出し、トルエン、メタノールで洗浄した。

【0051】

(親／疎水性パターンの形成)

開始剤が表面に結合、固定化されたP E T基板を、実施例1と同様にして画像様にエネルギーを付与した後、グラフト重合を行なって、画像様の親／疎水性パターンを形成した。

次に、上記親／疎水性パターンが形成された支持体をそのまま印刷版としてリスロン印刷機に装着し、湿し水としてIF201(2.5%)、IF202(0.75%)〔富士写真フィルム(株)製〕、インクとしてGEOS-G墨〔大日本インキ化学工業(株)製〕を供給して、通常通り印刷を行った。

【0052】

得られた印刷物の画像部が良好に形成されているかどうか、および非画像部に汚れが生じていないかを観察したところ、画像部のヌケや非画像部の汚れのない良好な画質の印刷物が得られた。

その後、1万枚の印刷を継続したが、1万枚の印刷が終了した時点でも、画像部のかすれや非画像部の汚れの発生もなく、良好な印刷物が得られ、本発明の画像形成方法で得られた親／疎水性パターンを平版印刷版として用いた場合、印刷物の画質、耐刷性ともに良好であることがわかった。

【0053】

【発明の効果】

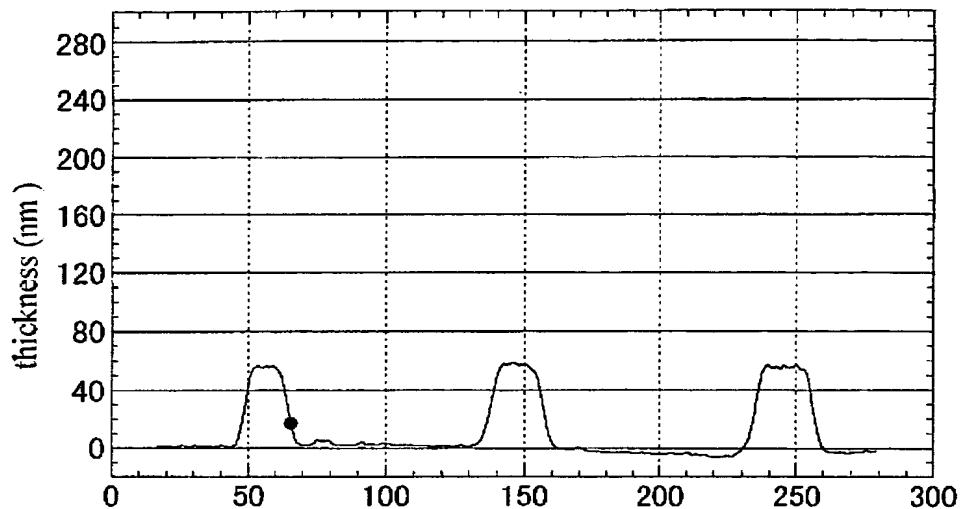
本発明の画像形成方法によれば、エネルギー付与により画像形成材料の面積に係わらず、耐久性と鮮鋭度の高い画像が得られることから、高濃度の画像によるディスプレイ材料への応用、あるいは高親水性を活かした平版印刷版への応用など、幅広い用途が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 AFMにて測定したシリコン基板の高さ方向の断面の厚みを示すグラフである。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像形成材料の面積に係わらず、エネルギー付与により均質な画質と鮮鋭度の高い画像が容易に得られ、ディスプレイ材料や平版印刷版など、応用範囲の広い画像形成方法を提供する。

【解決手段】 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成することにより、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを形成する工程と、該親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に色材を付着させる工程と、を有することを特徴とする。重合開始能を有する領域の形成は、基板表面の全面にわたって開始剤を固定させ、それに画像様露光を行なって露光領域の開始剤の重合開始能を失活させることにより行なう態様が好ましい。

【選択図】 なし

特願 2002-364984

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社